

HARDLY STAINING URETHANE SEALING MATERIAL

Publication number: JP2001354946

Publication date: 2001-12-25

Inventor: ANAMI KEIZO; TABUCHI SHINTARO;
YAMANE HIDEO; ISHIBASHI KOJI

Applicant: •NOF CORP

Classification:

- international: C09K3/10; C08G18/10; C08G18/40;
C08K3/26; C08L71/00; C08L75/04;
C08L91/00; C09K3/10; C08G18/00;
C08K3/00; C08L71/00; C08L75/00;
C08L91/00; (IPC1-7): C09K3/10;
C08G18/10; C08G18/40; C08K3/26;
C08L71/00; C08L75/04; C08L91/00

- European:

Application number: JP20000179025 20000614

Priority number(s): JP20000179025 20000614

Report a data error here

Abstract of JP2001354946

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hardly staining urethane sealing material the raw material mixture of which hardly allows a plasticizer to be eluted and which does not influence a coating film and hardly stains a joint part or a coating.

SOLUTION: This urethane sealing material is prepared by compounding 20-50 wt.% urethane prepolymer, 2-30 wt.% liquid hydrocarbon having a boiling point of 150 deg.C or higher as a plasticizer, and 25-60 wt.% calcium carbonate as a filler.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-354946
(P2001-354946A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	D 4 H 0 1 7 Q 4 J 0 0 2 Z 4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/10 18/40		C 0 8 G 18/10 18/40	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-179025(P2000-179025) [*]	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22) 出願日	平成12年6月14日 (2000. 6. 14)	(72) 発明者	阿南 啓三 大分県大分市判田台南3丁目6-1
		(72) 発明者	田淵 信太郎 大分県大分市明野西2丁目28-1
		(72) 発明者	山根 英夫 大阪府吹田市山田8番13
		(72) 発明者	石橋 浩治 兵庫県尼崎市大庄西町4-12-1
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低汚染性ウレタン系シーリング材

(57) 【要約】

【課題】 原料配合物から可塑剤の溶出が少なく、塗膜への影響がなく目地部の汚染や塗装汚染性が小さい低汚染性ウレタン系シーリング材を提供する。

【解決手段】 ウレタンプレポリマーを20～50重量%、可塑剤として沸点が150℃以上である液状炭化水素を2～30重量%、充填剤として炭酸カルシウムを25～60重量%の範囲で配合してなることを特徴とする低汚染性ウレタン系シーリング材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウレタンプレポリマーを20～50重量%、可塑剤として沸点が150℃以上である液状炭化水素を2～30重量%、充填剤として炭酸カルシウムを25～60重量%の範囲で配合してなることを特徴とする低汚染性ウレタン系シーリング材。

【請求項2】 ウレタンプレポリマーとポリプロピレングリコール系ポリオールとの組成物を20～60重量%、可塑剤として沸点が150℃以上である液状炭化水素を2～30重量%、充填剤として炭酸カルシウムを25～60重量%の範囲で配合してなることを特徴とする低汚染性ウレタン系シーリング材。

【請求項3】 可塑剤、充填剤を含む混合物あるいはさらにポリオールを含む混合物に、ウレタンプレポリマーを添加した請求項1または2記載の低汚染性ウレタン系シーリング材。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載された低汚染性ウレタン系シーリング材の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はウレタン系シーリング材に関する。更に詳細には目地部の汚染や塗装汚染性が低く、ベタ付きのない吸塵汚染性が低いシーリング材に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタン系シーリング材におけるウレタン樹脂成分は、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基が空気中の水分と反応して硬化が進行するタイプ（1成分系タイプ）、及びウレタンプレポリマーのイソシアネート基とポリオールの水酸基との反応によって硬化が進行するタイプ（2成分系タイプ）が知られており、2成分系タイプでは樹脂成分にポリオール成分が含まれる。ポリウレタン系シーリング材は、更に前述のウレタン樹脂成分のほかに可塑剤、充填剤、触媒、老化防止剤、増粘剤、接着付与剤等が添加されており、中でも可塑剤は硬化物の柔軟性や配合物の粘度を調節するために使用される必須の成分で、特にフタル酸ジエステルが幅広く用いられている。しかしながらこれらフタル酸ジエステルを可塑剤として用いるシーリング材は塗膜と接触するような場合、可塑剤の移行による塗膜の軟化等の塗装汚染を生じる欠点を持っている他、シーリング材表面の粘着性による吸塵汚染や配合物から可塑剤が溶出する経時安定性等の欠点もある。

【0003】例えば特開平9-165569号公報では可塑剤として主にジオクチルフタレート（DOP）等のフタル酸ジエステル類が記載されているが、DOPは塗布した塗料を膨潤させ塗装汚染を起こしやすいため、これらの可塑剤を用いたシーリング材は特に塗膜と密接する用途には好ましくない。特開平8-302134号公報には、可塑剤を有した塩化ビニル系樹脂を配合してい

るが、該可塑剤にはフタル酸ジエステルが用いられることが多いので、同様に塗膜の性能へ影響を与える。また、フタル酸ジエステルの使用は、ポリウレタン系シーリング材に、表面粘着性を改良するためタック防止剤等の添加の必要をきたし、フタル酸ジエステル類そのものは、環境に対する影響など、多くの問題を抱えた材料である。

【0004】この塗装汚染性を改良する方法としては、全く可塑剤を使用しない方法も提案されているが、シーリング材の総合的な性能を考えると実用には適さない。また、塗料に影響しない可塑剤の使用例として、特開昭63-108058号公報にはポリプロピレングリコールなどのポリアルキレンエーテルポリオールが提案されている。しかし、これらの可塑剤の使用は、塗膜への改善効果を与えるが、効果は十分ではなく、さらに、耐水性能を維持できない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、原料配合物から可塑剤の溶出が少なく、塗膜への影響がなく目地部の汚染や塗装汚染性が小さいポリウレタン系シーリング材を提供することにある。さらに、吸塵汚染性の低い性能をも有するポリウレタン系シーリング材を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は以下のウレタン系シーリング材である。

（1）ウレタンプレポリマーを20～50重量%、可塑剤として沸点が150℃以上である液状炭化水素を2～30重量%、充填剤として炭酸カルシウムを25～60重量%の範囲で配合してなることを特徴とする低汚染性ウレタン系シーリング材。

（2）ウレタンプレポリマーとポリプロピレングリコール系ポリオールとの組成物を20～60重量%、可塑剤として沸点が150℃以上である液状炭化水素を2～30重量%、充填剤として炭酸カルシウムを25～60重量%の範囲で配合してなることを特徴とする低汚染性ウレタン系シーリング材。

（3）可塑剤、充填剤を含む混合物あるいはさらにポリオールを含む混合物に、ウレタンプレポリマーを添加した（1）または（2）の低汚染性ウレタン系シーリング材。

（4）（1）～（3）のいずれか1つに記載された低汚染性ウレタン系シーリング材の硬化物。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のポリウレタン系シーリング材において、1成分系タイプは反応に寄与するウレタンプレポリマー及び充填剤、可塑剤その他の添加剤より構成され、2成分系タイプはウレタンプレポリマーとポリプロピレングリコール系ポリオール並びに充填剤、触媒、可塑剤その他添加剤より構成される。

【0008】本発明に用いるウレタンプレポリマーは、ジイソシアネートとポリオールとの反応によって合成される。使用できるイソシアネート化合物としては、公知のイソシアネート化合物が全て使用可能であり、具体的にはパラフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、オクタデシルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、4',4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、p-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート及びこれらの変性品等が例示される。これらのイソシアネート化合物は単独あるいは2種以上を併用してもよい。ジイソシアネート化合物と反応させるポリオールとしては、例えば、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールあるいはポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和化合物をグラフト重合した物が挙げられる。これらのポリオール類は、単独で使用してもよく2種以上を併用しても良いが、いずれの場合においても好ましくは重量平均分子量400~5000のものを使用するとバランスの良い物性が得られる。

【0009】本発明に用いるウレタンプレポリマーは、上述のポリオールにイソシアネートをNCO基/OH基のモル比が1.0~2.5となる範囲で、さらに好ましくは1.0~1.33となる範囲で仕込み反応させて製造することができる。本発明において、目的のシーリング材の性能に応じてウレタンプレポリマーに存在するNCO基の割合を自由に設定でき、また、プレポリマーの粘度についても特に限定されないが、硬化物の物性並びに作業性を考慮して設計する必要がある。硬化物の物性、作業性の面からは、1成分系タイプのシーリング材には、未反応のNCO基を0.3~2.0重量%の範囲で含むウレタンプレポリマーを使用することが好ましく、2成分系タイプのシーリング材には、1.5~6.0重量%の範囲で含むウレタンプレポリマーを使用することが好ましい。

【0010】本発明の2成分系タイプにおいてウレタンプレポリマーを主成分とする基剤と反応させる硬化剤の主成分には、主にポリプロピレングリコール系ポリオールが用いられるが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテル及びこれらを共重合したポリエーテルポリオール、更にポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール等が挙げられる。ウレタンプレポリマーを主成分とする基材と硬化剤との配合比は、特に限定されるものではないが、硬化剤中のポリオールと基材中のイソシアネートの比であるNCO基/OH基の

モル比が1.0~1.3、特に1.0~1.1となるように配合するのが好ましい。

【0011】本発明の1成分系タイプにおいて、ウレタンプレポリマーは、シーリング材全配合組成物100重量部に対して20~50重量%使用することができ、好ましくは25~50重量%の範囲で用いる。なお、20重量%未満ではシーリング材としての機械的強度や接着性が得られず、50重量%を超えると硬化物の硬度が低下し、原料配合物の作業性が悪くなり、使用に適さなくなる。

【0012】本発明の2成分系タイプにおいて、ウレタンプレポリマーとポリプロピレングリコール系ポリオールの組成物は、シーリング材全配合組成物100重量部に対して20~60重量部使用することができ、好ましくは30~50重量部の範囲で用いる。なお、20重量部未満ではシーリング材としての機械的強度や接着性が得られず、60重量部を超えると硬化物の硬度の低下、原料配合物の作業性が悪くなるため使用に適さなくなる。

【0013】本発明において、1成分系タイプ及び2成分系タイプの違いに係わらず、可塑剤としては、液状炭化水素を使用する。液状炭化水素としては、例えば流動パラフィン、スクワラン、ポリブテン、液状 α -オレフィンオリゴマー、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、ポリブタジエン等が挙げられるが、特に、好ましい液状炭化水素として、流動パラフィン、低分子ポリプロピレン、ポリブテンが挙げられる。本発明に用いる液状炭化水素の沸点は150℃以上のものを用いるが、分解温度が300℃を超える液状炭化水素は可塑剤としての効果が小さく好ましくない。沸点が150℃未満では、柔らかさが増し硬度低下が発生する他、揮発性が高いため製造時及び硬化物の長期使用に適さない。沸点が高すぎると可塑効果が薄れ適度な柔らかさを確保することが難しくなる。可塑剤の粘度としては、100℃で1~5000(mm²/s)の範囲であることが望ましい。その理由としては前述した液状炭化水素の沸点による使用範囲と同様に1未満では硬度低下を引き起こす並びに揮発性が高いため長期使用に適さない、5000(mm²/s)を超えるとシーリング材が必要とする柔らかさを保てなくなる。

【0014】液状炭化水素の添加量は分子量によっても大きく異なるが、シーリング材全配合組成物100重量部に対して1~30重量部使用することができ、好ましくは3~25重量部の範囲で用いるのが好ましい。なお、1重量部未満では液状炭化水素による可塑化効果が得られず、30重量部を超えると十分な強度が得られなくなるため使用に適さない。

【0015】液状炭化水素を導入するに際しては直接添加混合してもよいが、ポリオールあるいはウレタンプレポリマーとの相溶性を向上させる目的で界面活性剤等の

相溶化剤を併用して用いることもできる。界面活性剤は幅広い種類のものを用いることができるが、ノニオン系界面活性剤が特に好ましい。可塑剤使用量によって効果も異なるが、可塑剤に対して0.1～2重量%添加することで相溶性の向上が期待できる。混合に際しては液状配合物を最初に投入し充分攪拌混合することが大切であり、ホモジナイザー、ディスパーザー等の高い粘性物にも対応できる機械を用いて混合してもよい。

【0016】本発明に用いる充填剤は、硬化物の物性改良、増量、配合物のタレ防止、配合物の着色等を目的として炭酸カルシウムが使用され、シーリング材全配合組成物100重量部に対して25～60重量部の範囲で配合され、好ましくは30～50重量部である。この場合、25重量部未満ではシーリング材として硬化物の硬度の低下、原料配合物の作業性が悪くなり、機械的強度や接着性が得られず、60重量部を超えると接着性や原料配合物の作業性が悪くなるため使用に適さない。他の充填剤として、例えば、シリカ、珪藻土、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、あるいはアエロジル、タルク、カーボンブラック等を使用でき、シーリング材全配合組成物100重量部に対して10重量部以下の範囲で使用できる。

【0017】本発明の低汚染性ウレタン系シーリング材を硬化させるために触媒が配合されるが、具体的にはナフテン酸錫、ナフテン酸鉛、オクチル酸鉛、ジラウリル酸ジブチル錫、ジブチル錫フタレート等が挙げられる。硬化触媒の添加量は特に限定されるものではないが、ウレタン樹脂成分100重量部に対して0.1～5重量部であるのが作業時間を確保しつつ良好な物性と作業性が得られる。その他、配合剤として、紫外線や酸化による劣化を防止するためヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系等の老化防止剤；シーリング材の発泡を防ぐオルトケイ酸エステル、無水石膏等の発泡抑制剤、オルガノシラン系の接着付与剤、配合物の流動性を調整する水添ひまし油、有機ベントナイト、超微粒子シリカ等の増粘剤を使用することもできる。

【0018】本発明のポリウレタン系シーリング材において、1成分系タイプは使用時に反応に寄与するウレタンプレポリマーを充填剤、可塑剤その他の添加剤の混合物に添加して用いる。また、ポリウレタン系シーリング材は製造後、保存して用いることもできる。2成分系タイプはウレタンプレポリマーとポリプロピレングリコール系ポリオール並びに充填剤、触媒、可塑剤その他添加剤を含んだ成分を別々に調製し使用時に混合して用いる。

【0019】本発明の低汚染性ウレタン系シーリング材は、前記原料を3本ロール、ニーダー、ミキサーなどの混練機を用いて混合することができ、混合時に必要に応じて脱泡、加熱等の処理しながら混合することができる。

【0020】本発明の低汚染性ウレタン系シーリング材の硬化前は、1成分系タイプ、2成分系タイプいずれの場合も通常0～40℃で取り扱うことはできるが、低温になると粘度が上昇し、シーリング材の押し出し性が低下するため20℃以上の温度が好ましく、高温になると硬化速度が速くなり作業性が低下するので35℃以下の温度で取り扱うことが好ましい。シーリング材の硬化に要する時間は、温度、湿度によっても異なるが、-5～40℃で5～30日である。硬化後は、-20～70℃の温度範囲で使用できる。

【0021】本発明の低汚染性ウレタン系シーリング材による施工は、構法、部位、構成材によって異なってくるが、カーテンウォール、各種外装パネル、住宅外壁、コンクリート壁、屋根、屋上等で、ガラス、金属、プラスチック等の各種材質に対応することができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものでない。

【0023】実施例1

(1) シーリング材の調整

表1に示す配合でポリオール、可塑剤の混合物に炭酸カルシウム及びタレ防止剤としてアエロジルを徐々に添加し混練機にて室温で約1時間練り込みを行った。後にウレタンプレポリマー(NCO重量%=1.7)を添加した。気泡の混入に注意しながら均一に混合し、室温下1333Pa(10mmHg)で減圧脱気を実施した。

(2) 硬化

調整したシーリング材を気泡の混入に注意しながら4mm×10mm×80mmの金型に仕込み、20℃で96時間かけて硬化した。

【0024】実施例2～6

(1) 硬化剤の調整

ポリオール、可塑剤、金属触媒を表1-1に示す配合で混合したものに炭酸カルシウム及びタレ防止剤としてアエロジルを徐々に添加し、混練機にて室温で約1時間練り込みを行った。

(2) シーリング材の調整

硬化剤にウレタンプレポリマー(NCO重量%=2.5)を加え気泡の混入に注意しながら均一に混合し、室温下1333Pa(10mmHg)で減圧脱気を実施した。

(3) 硬化

調整したシーリング材を気泡の混入に注意しながら4mm×10mm×80mmの金型に仕込み、20℃で96時間かけて硬化した。

【0025】比較例1～3

比較例1～2は可塑剤としてジオクチルフタレート(DOP)を用い、比較例3は可塑剤無添加で他は実施例2～6と同様な方法で実施した。

【0026】性能評価試験

(1) 引っ張り強度

サンプルの形状(4mm×10mm×80mm)、引っ張り試験はロードセル100Kg、引っ張り速度500mm/min、サンプルセッティング間隔40mm、測定時の室温は20℃で実施した。

(2) 表面硬度

得られた硬化物についてJ A型硬度計(J I S K 6301)にて評価した。

(3) 表面のベタ付き(タック性): 得られた硬化物の10表面のタック発生について評価した。

判定: (○) 合格 (△) 可塑剤溶出 (×) ベタ付き

(4) 塗装面への影響: アクリル塗料を施した金属板上にシーリング材を5mmの厚さで施工し、20日間経過後の塗料施工面について評価した。比較としてシーリング材未施工の塗装金属板を用いた。

判定: (○) 塗膜に変化なし。(△) 塗膜が柔らかさを帯びる。(×) 塗膜が溶融し剥がれを生じる。

実施例1~6及び比較例1~3の評価結果を表1に示す。

実施例並びに比較例に示す略号、化合物名及び製品*20

* 名を以下に示す。

PPG: ポリプロピレングリコール(大日本インキ化学工業株式会社製 PANDEXOD-X-825)

PPT: ポリプロピレントリオール(大日本インキ化学工業株式会社製 HIPROX TG300)

PB-5: ポリブテン、沸点150℃以上、分子量780(MW)、粘度128(mm²/s、100℃)

PB-0: ポリブテン、沸点150℃以上、分子量370(MW)、粘度4.62(mm²/s、100℃)

PU(1): ウレタンプレポリマー、NCO=2.5重量%(大日本インキ化学工業株式会社製 DICSEAL-230)

PU(2): ウレタンプレポリマー、NCO=1.7重量%(日本ポリウレタン工業株式会社製 OC-8BX)

流動パラフィン: 粘度11.0(mm²/s、100℃)

DBTL: ジラウリル酸ジブチル錫

【0027】

【表1】

表-1

			実 施 例						比 較 例		
			1	2	3	4	5	6	1	2	3
配 合	ブレポリマ ー	PU(1)		25.0g	25.0g	25.0g	25.0g	25.0g	25.0g	25.0g	26.6g
		PU(2)	37.0g								
	ポリオール	PPG		22.3g	22.3g	22.3g	15.0g		22.3g	15.0g	27.1g
		PPT						15.0g			
	可塑剤	PB-5	17.0g	4.8g							
		PB-0			4.8g		12.75g	12.75g			
		流動パラフィン				4.8g					
		DOP							4.8g	12.75g	
	炭酸カルシ ウム	ライトンBY	46.0g	47.9g	47.9g	47.9g	47.25g	47.25g	47.9g	47.25g	47.9g
	アエロジル		1.5g	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g
性 能	触媒	DBTL		0.03g	0.03g	0.03g	0.03g	0.03g	0.03g	0.03g	0.03g
	表面硬度	JIS K 6301	14.0	25.8	22.5	20.2	19.0	21.2	21.3	18.6	23.2
	引張試験	最大荷重(kgf)	1.76	2.71	2.41	2.23	2.11	2.34	2.80	2.17	2.91
		伸び(%)	1219	939	955	1002	1052	966	973	939	783
	表面状態	タックの発生	○	○	○	○	○	○	△	×	○
	塗装汚染		○	○	○	○	○	○	△	×	○

【0028】実施例1~6の低汚染性ウレタン系シーリング材はタックの発生もなく、塗装面への影響も良好であった。一方、比較例1~2のDOP使用ウレタン系シーリング材は、可塑剤が溶出しあるいはベタつき、タックの発生が観察された。比較例3のウレタン系シーリング材は硬さが見られ必要な柔らかさを備えていない。

【0029】

【発明の効果】本発明の低汚染性ウレタン系シーリング材は、可塑剤として液状炭化水素を使用しているため、塗膜への影響がなく目地部の汚染や塗装汚染性が小さく、しかも原料配合物から可塑剤の溶出が小さい特徴を有している。さらに表面粘着性が抑えられるため、吸塵汚染性の低い性能をも有するポリウレタン系シーリング材である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 8 K	3/26	C 0 8 K	3/26
C 0 8 L	71/00	C 0 8 L	71/00
	75/04		75/04
	91/00		91/00

F ターム (参考) 4H017 AA04 AA31 AB05 AB06 AC16
 AD05 AD06 AE03
 4J002 AE05X BB00X BB03X BB12X
 BB17X BL01X CH013 CK04W
 CK05W DE236 FA02X FD016
 GJ02
 4J034 BA03 BA07 DA01 DB04 DF01
 DG02 DG03 DG04 DQ04 DQ05
 HA01 HA02 HA07 HA09 HA11
 HC03 HC12 HC13 HC22 HC61
 HC64 HC65 MA01 MA21 MA26
 NA09 QC01 QD03 QD06 RA08